

Rec'd

13 MAY 2004

10/534917  
PCT/JPO3/14550

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

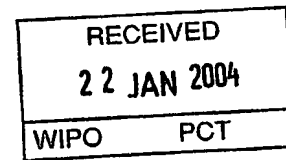
24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

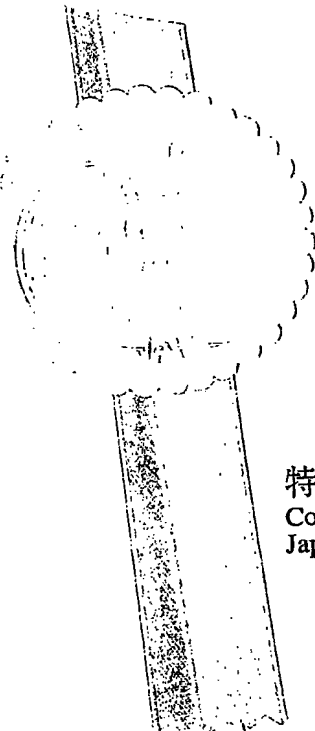
出願年月日 2002年11月14日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-330754  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-330754]



出願人 三菱化学株式会社  
Applicant(s):

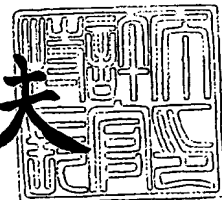
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2003年12月 4日

今井康夫



出証番号 出証特2003-3100616

【書類名】 特許願

【整理番号】 J09553

【提出日】 平成14年11月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 51/23

【発明の名称】 テレフタル酸の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内

【氏名】 沼田 元幹

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内

【氏名】 磯貝 隆行

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特願 2002-330754

ページ： 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特 2003-3100616

【書類名】 明細書

【発明の名称】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸結晶を含むスラリーを得る工程、

(B) 工程 (A) で得られたテレフタル酸結晶中に含まれる不純物を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて還元し、還元反応混合物の圧力と温度を低下させてテレフタル酸結晶を含むスラリーを得る工程、

を有するテレフタル酸の製造方法において、以下の工程 (C) 乃至 (F) を、工程 (A) または工程 (B) の後工程として有することを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

(C) 工程 (A) 又は工程 (B) で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力で、テレフタル酸ケーキと反応母液とに固液分離する工程、

(D) 固液分離されたテレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力で洗浄する工程、

(E) テレフタル酸ケーキ又は付着液の持つ内部エネルギーを用いて、テレフタル酸ケーキに残留する付着液の少なくとも一部を蒸発させて除去する工程、

(F) 工程 (E) で蒸発したガスに同伴するテレフタル酸を回収する工程。

【請求項 2】 工程 (C) 乃至 (F) を、工程 (A) 及び工程 (B) の後工程として有する請求項 1 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 3】 工程 (F) で回収したテレフタル酸を、テレフタル酸の製造工程のいずれかに再供与する請求項 1 又は 2 に記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 4】 工程 (C) と工程 (D) を一体化された装置を用いて行う請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【請求項 5】 工程 (A) の後工程である工程 (D) (工程 (D1)) における洗浄液の主成分が酢酸である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

ル酸の製造方法。

【請求項6】 工程(B)の後工程である工程(D) (工程(D2))における洗浄液の主成分が水である請求項1乃至5のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ジカルボン酸、特にテレフタル酸の製造方法に関し、詳しくは、加圧及び加熱下に反応して得られた化合物の製造方法において、分離及び洗浄を経て、得られたケーキに付着する反応媒体及びまたは洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用する際の有効成分の回収工程を含む芳香族ジカルボン酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

テレフタル酸は、一般的に反応母液との混合物であるスラリーとして得られる。該スラリーが分離および乾燥の単位操作を経ることで、固体粒子製品として得られる。

特に乾燥操作については、多くの提案がある。例えば、圧搾空気移送型乾燥機を使用し、熱ガスもしくは熱空気を使用した外部加熱による乾燥の例が示されている(例えば特許文献1参照)。また、加熱管内でスラリーの液を蒸発させ、固体と気体を得るという例が示されている(例えば特許文献2, 3参照)。ただし、これらは独立した乾燥操作を実施するという前提のもと、新たに熱を与えることでケーキを乾燥させるため、乾燥操作を行うための装置と相応のエネルギーが必要であった。

【0003】

なお、固液分離の前処理としてスラリー状態を保ちつつ温度を低下させて晶析を実施することは一般的である。例えば、溶媒を蒸発させて冷却を生じさせテレフタル酸を沈殿させる例が示されている(例えば特許文献4参照)。ただし、蒸発そのものはスラリー濃度を若干上げるにすぎず、温度を下げる以外にプロセス

への効果は見られない。また、テレフタル酸を洗浄液でリスラリーしてフラッシュさせる例が示されている（例えば特許文献5参照）。粉体を加圧状態より抜き出すことは困難であるので、リスラリー化して抜き出す方法は一般に知られているが、フラッシュによってエネルギーを損失している負の部分については着目されてこなかった。従って上記2件の例に示されるような、スラリーの温度を下げてエネルギーを散逸させ乾燥で再加熱するプロセスは、エネルギーが有効に利用されているとは言い難い。また、加圧状態でのケーキ分離が例示されているが（例えば特許文献6, 7参照）、分離前スラリーの熱エネルギーがケーキ乾燥に有効な可能性についても何ら言及していない。

**【0004】**

分離操作と乾燥操作を別々に改良する試みはこれまでにこなされてきたが、それらを一体化したプロセスとしてとらえ、装置の簡略化や内部エネルギーの有効利用に対する試みは行われてこなかった。さらに、この新しいプロセスの試みにおいては、内部エネルギーの利用、すなわち含液ケーキのフラッシュに伴う蒸気流に同伴するTPAの散逸対策が重要な技術となる。

**【0005】****【特許文献1】**

特開昭52-59177

**【特許文献2】**

特公昭58-11418

**【特許文献3】**

特開昭55-164650

**【特許文献4】**

英国特許1152575号

**【特許文献5】**

特開平11-33532

**【特許文献6】**

特開平1-299618

**【特許文献7】**

米国特許 5698734号

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実状に鑑みなされたものであり、その目的は芳香族ジカルボン酸結晶を含むスラリーから芳香族ジカルボン酸を得るに際し、分離及び洗浄した後のケーキに付着する反応媒体及びまたは洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用する際に、解放蒸気に同伴し有効成分であるテレフタル酸粒子が散逸することを防ぐ様に改良された芳香族ジカルボン酸の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、分離及び洗浄した後のケーキに付着する反応媒体及びまたは洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用するという新しい技術の実施において、解放蒸気に同伴して散逸するテレフタル酸量が無視できないことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の要旨は、

(A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸結晶を含むスラリーを得る工程、

(B) 工程 (A) で得られたテレフタル酸結晶中に含まれる不純物を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて還元し、還元反応混合物の圧力と温度を低下させてテレフタル酸結晶を含むスラリーを得る工程、

を有するテレフタル酸の製造方法において、以下の工程 (C) 乃至 (F) を、工程 (A) または工程 (B) の後工程として有することを特徴とするテレフタル酸の製造方法に存する。

(C) 工程 (A) 又は工程 (B) で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、テレフタル酸ケーキと反応母液とに固液分離する工程、

(D) 固液分離されたテレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で洗浄する工程、

(E) テレフタル酸ケーキ又は付着液の持つ内部エネルギーを用いて、テレフ

タル酸ケーキに残留する付着液の少なくとも一部を蒸発させて除去する工程、  
(F) 工程 (E) で蒸発したガスに同伴するテレフタル酸を回収する工程。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、テレフタル酸の製造において、反応混合物からテレフタル酸ケーキを得る固液分離の工程と、該テレフタル酸ケーキを洗浄する工程を経た後、洗浄後のテレフタル酸ケーキを、洗浄工程よりも低い気圧下に放出（フラッシュ）してテレフタル酸ケーキ及び又はその付着液の内部エネルギーを付着液の蒸発に利用し、解放蒸気（蒸発ガス）に同伴し有効成分であるテレフタル酸粒子が散逸することを防ぐことを特徴としている。

テレフタル酸の製造工程には以下に述べる工程 (A) の酸化工程と、の工程 (B) の還元工程の 2 つの反応工程を有しており、それぞれ固液分離工程（工程 (C)）と洗浄工程（工程 (D)）と乾燥工程（工程 (E)）を付帯している。本発明は、少なくとも工程 (A) と工程 (B) のいずれか一方の後工程に、工程 (E) としてフラッシュによる付着液の蒸発乾燥と、解放蒸気（蒸発ガス）に同伴するテレフタル酸回収（工程 (F)）とを組み合わせることを特徴としている。

【0009】

工程 (A)

テレフタル酸は芳香族ジカルボン酸に分類される。本発明においてテレフタル酸の生成反応は常法に従って行うことができる。通常、例えばコバルト、鉄、マンガンの重金属を含有する触媒、好ましくは該重金属の塩と臭素の存在下、パラキシレンを分子状酸素と反応させることによりテレフタル酸が得られる。

反応媒体としては酢酸を主体とするものが用いられる。酢酸溶媒の使用量は、通常パラキシレンに対して 2～6 重量倍である。酢酸溶媒には反応に影響しない程度、例えば 10 重量%以下の水等その他成分を含んでいても良い。

酸化反応の条件としては、温度は通常 130～250℃、好ましくは 150～230℃であり、圧力は通常 0.2～1.2 MPa、好ましくは 0.3～7 MPa



、更に好ましくは1～3 MPaである。

#### 【0010】

酸化反応に用いられる反応器は特に制限はないが、通常は攪拌器を備えた完全混合槽型反応器が用いられる。反応は好ましくは連続的に実施され、反応時間（平均滞留時間）は通常30～300分である。酸化反応は一段で行っても良いが、パラキシレンの転化率を上げるため、二段めの反応器を用いて、一段目の反応温度より若干低い温度にて酸化反応を行うこともできる。二段目の酸化反応を行う場合、その温度は好ましくは140～190℃である。二段目の反応器は、完全混合槽型反応器の他、プラグフロー型反応器を用いることもできる。

#### 【0011】

酸化反応により、パラキシレンの95重量%以上、好ましくは99重量%以上がテレフタル酸に変換され、テレフタル酸を含む結晶が析出したスラリーが得られる。また、若干量の不純物が複製するが、不純物としては典型的には4-カルボキシベンズアルデヒド（以下、4-CBAと称することがある）であり、酸化反応後の混合物には通常テレフタル酸に対して500～5000 ppm程度の4-CBAが存在している。

#### 【0012】

##### 工程（B）

粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒にリスラリー化し、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する。還元反応の温度としては通常230～330℃であり、好ましくは250～310℃である。また圧力は通常3～12 MPaであり、好ましくは5～10 MPaである。

。

還元反応後の反応液は、圧力と温度を低下させて、テレフタル酸結晶を、水を主体とする媒体中で晶析させる。晶析は、回分及び連続、特に制約は無いが、通常は連続で2段～6段、好ましくは3段～5段で実施される。なお、晶析の際発生する蒸気は、回収されてテレフタル酸の製造プロセスで再利用しても良い。

#### 【0013】

##### 工程（C）

工程 (C) では、工程 (A) または工程 (B) で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、工程 (A) の後であれば粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主成分とする反応母液に（以下、工程 (C1) とする）、工程 (B) の後であれば精製テレフタル酸ケーキと水を主成分とする反応母液に（以下、工程 (C2) とする）固液分離する。

本発明において、粗テレフタル酸とは、4-CBA の還元反応を経ていないテレフタル酸を意味し、通常 4-CBA がテレフタル酸に対して 500 ppm 以上含有されているものである。また、精製テレフタル酸とは、4-CBA の還元反応を経たテレフタル酸を意味し、通常 4-CBA がテレフタル酸に対して 30 ppm 以下含有されているものである。

工程 (C1) では、固液分離により得られる反応母液には溶媒である酢酸のほか、水、重金属触媒、反応副生成物であるパラトルイル酸や 4-CBA、酢酸メチル等が含まれる。

また、工程 (C2) では、固液分離により得られる反応母液には、溶媒である水のほか、前段の酸化反応工程より混入した微量の酢酸や、重金属触媒、反応副生成物である 4-CBA、あるいはその還元物質であるパラトルイル酸等が含まれる。

#### 【0014】

固液分離の方法としては、遠心分離機、水平ベルトフィルター、ロータリーバキュームフィルター等の一般に知られたものを使用することも可能である。最も好ましくはスクリーンボウルデカンターによる遠心分離が採用される。それは、スクリーンボウルデカンターが高いケーキ洗浄性を持つのに加え、商業的な高圧下での使用にも耐えうる理由による。スクリーンボウルデカンターは、例えば WO 98-18750 号公報等 に示されているものであり、遠心力によって固体と液体が分離され、固体は螺旋状の板で濾過材を備えた洗浄部位に搬送される。

固液分離を行う際のスクリーンボールデカンターは、通常 500～2000 G の遠心力で運転される。分離装置の圧力範囲は、通常大気圧以上 22 MPa 以下、好ましくは 0.2 MPa 以上 12 MPa 以下、更に好ましくは 0.3 MPa 以上 7 MPa 以下である。

また、工程（Ａ）の酸化反応時または工程（Ｂ）の還元反応時の圧力の少なくとも一部を維持して固液分離に付することがエネルギー効率の点で好ましい

なお、工程（Ａ）または工程（Ｂ）の終了後、工程（Ｃ）の直前の圧力よりも、工程（Ｃ）の固液分離装置の圧力を高くしたい場合には、スラリーを移送する際にポンプ等により昇圧する。

#### 【0015】

##### 工程（Ｄ）

従来ケーキの洗浄方法は、分離ケーキを洗浄液にリスラリー化しさらに分離を行う方法が一般的であった。そのスラリー濃度は乾燥ＴＰＡ重量／スラリー重量で通常１０～６０％、好ましくは３０～５０％である。また、ＷＯ９３－２４４４０に公開されているように、工程（Ｃ）の分離に続いて洗浄も一体化した装置で、工程（Ｃ）と工程（Ｄ）を連続して実施しても良い。その際には、水平ベルトフィルター、ロータリーバキュームフィルター、スクリーンボウルデカンター等が用いられる。これらの装置に母液とテレフタル酸結晶から成るスラリーを導入すると、工程（Ｃ）と工程（Ｄ）を終えたテレフタル酸ケーキを得ることができる。

洗浄装置の圧力範囲は、通常大気圧以上２２ＭＰａ以下、好ましくは０．２ＭＰａ以上１２ＭＰａ以下、更に好ましくは０．３ＭＰａ以上７ＭＰａ以下である。

#### 【0016】

スクリーンボウルデカンターでは、固液分離と洗浄が一体化された装置内で行うことが可能なものであって、濾過材を備えた洗浄部位をテレフタル酸ケーキが通過する際、洗浄液の散布によってケーキを洗浄することができる。通常、洗浄液は濾過材を通り、母液とは別に回収することができる。

#### 【0017】

洗浄対象が粗テレフタル酸ケーキの場合の洗浄工程（以下、工程（Ｄ１）とする）に用いられる洗浄液は水性溶媒、油性溶媒特に制約はないが、たとえば酸化反応溶媒の主成分と同じ酢酸を含有する液体が好ましい。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の比較的蒸発潜熱の小さい酢酸エステ

ルを用いることも出来る。

【0018】

線上対象が精製テレフタル酸ケーキの場合の洗浄工程（以下、工程（D2）とする）に用いられる洗浄液は水性溶媒、油性溶媒特に制約はないが、たとえば母液の主成分と同じ水を主成分とする液体が好ましい。

【0019】

濾過材の材質及び形状に特に制約はなく、セラミックフィルター、金網、金属バースクリーン等挙げられ、耐食性や目詰まりを考慮して選定される。例えば金属バースクリーンを使用する場合、若干のケーキ目洩れを許容することで目詰まりを回避することができる。また、スクリーンボウルデカンターより排出されるケーキは付着母液の除去により不純物濃度の低減された含液ケーキである。

【0020】

工程（E）

本発明に用いられる乾燥装置の形式は、以下に述べる乾燥工程の各操作が行えるものである限り特に制限はないが、通常ディスチャージバルブ（以下、単にバルブと称することがある）を備えた加圧乾燥装置が用いられる。ディスチャージバルブは粉体を加圧下から低圧側へ切り出す機能を持つ以外特に制約はなく、WO91/09661やUS-4127935に公開されているようなバルブが用いられる。連続または簡潔式の抜き出しでも良い。単数、複数、特に制約はないが、たとえば複数であれば、US-5589079に例示されるもの、単数であればWO91/09661に例示される物等がある。

【0021】

通常ディスチャージバルブの上流にはケーキ保持槽（ケーキチャンバー）が備えられ、工程（D）で洗浄後、分離されたケーキはケーキ保持層に保持される。ケーキはバルブを開放することによって粉体滞留槽へ抜き出される。バルブの開放は、ケーキ滞留量が一定となるように制御しながら行うことが好ましい。

ケーキ保持槽と工程（D）の操作圧力は実質的に同圧である。また、粉体滞留槽はケーキ保持槽より低圧である。ケーキ保持槽内の加圧下のケーキをバルブを通して低圧に解放することでケーキ付着液の沸点が下がり、沸点差による顕熱で

ケーキ付着液が蒸発する。ケーキ保持槽内の排出直前のケーキの温度 ( $T_B$ ) は、ケーキ付着液の大気圧における沸点 ( $B_p$ ) より高いことが好ましい。

分離装置の圧力範囲は好ましくは、通常大気圧以上 22 MPa 以下、好ましくは 0.2 MPa 以上 12 MPa 以下、更に好ましくは 0.3 MPa 以上 7 MPa 以下である。

#### 【0022】

なお、工程 (C)、(D) を水平ベルトフィルター、ロータリーバキュームフィルター、スクリーンボウルデカンター等の分離と洗浄とを一体化して行う装置を用いて行った場合、工程 (C)、(D) の圧力は、大気圧以上を維持して行われる。そして、スクリーンボウルデカンターでの圧力がほぼ維持されて、テレフタル酸ケーキが工程 (D) のケーキ保持槽に供給される。従って、好ましい実施態様としては、工程 (C)、(D) 及び (E) のケーキ保持槽 (即ちバルブの上流まで) における圧力は、いずれも大気圧以上 22 MPa 以下、好ましくは好ましくは 0.2 MPa 以上 12 MPa 以下、更に好ましくは 0.3 MPa 以上 7 MPa 以下である。

#### 【0023】

排出直前のケーキ温度の範囲は 50℃ 以上 350℃ 以下、好ましくは 100℃ 以上 300℃ 以下、さらに好ましくは 130℃ 以上 250℃ 以下である。分離装置より排出される直前のケーキ付着液の大気圧における沸点と、分離装置より排出されるケーキの温度差 ( $T_B - B_p$ ) は、好ましくは 5℃ 以上 200℃ 以下の範囲、さらに好ましくは 10℃ 以上 150℃ 以下の範囲、特に好ましくは 15℃ 以上 100℃ 以下の範囲である。

粉体滞留槽の圧力は好ましくは大気圧であるが、フラッシュ時に蒸発するガスにより、粉体滞留槽の圧力は大気圧よりも若干高くなる。また、粉体滞留槽内のガスを強制的に排気することもでき、この場合粉体滞留槽内の圧力は大気圧よりも低くなることがある。

#### 【0024】

##### 工程 (F)

蒸発ガスに同伴するテレフタル酸を回収する。テレフタル酸は蒸発ガス中に結

晶として浮遊しており、その回収方法は通常用いられる集塵方法で特に制限はなく、重力、遠心力、静電気力、慣性、洗浄、篩効果を利用したもの等が挙げられる。例を挙げると、重力では重力沈降室、遠心力ではサイクロン、慣性ではミストセパレーター、洗浄では充填スクラバーやベンチュリースクラバー、篩としては濾布を用いた物で例えばバグフィルター、電気集じん機等である。これらの集塵機は組み合わせて使用しても良い。また、フラッシュを受ける粉体滞留槽と上記浮遊テレフタル酸の回収装置を一体化した装置で実施しても良い。

#### 【0025】

また、蒸発ガスに同伴するテレフタル酸を回収する別の方法としては、蒸発ガスを凝縮もしくは吸収し液化して、その液体と共にスラリーとして回収する方法もある。このスラリーを直接テレフタル酸の製造工程に再供与してもよいし、固液分離したテレフタル酸と液体をそれぞれ再供与してもよい。

なお、スクラバーを使用する際に、洗浄液は特に制限はないが、工程（A）の後工程であればその母液と同じ成分の酢酸を主成分とする洗浄液、工程（B）の後工程であればその母液と同じ成分の水を主成分とする洗浄液が好ましい。

本操作により回収したテレフタル酸は所望に応じて処理を行った後、テレフタル酸製造プロセスに再供与する事で、有効成分の損失を防ぐ。

例えば、工程（A）に再投入するケース、工程（A）の後処理工程に投入するケース、工程（B）に投入するケース、工程（B）の後処理工程に投入するケース等が挙げられる。投入に伴い処理が必要であれば、乾燥、精製、粉碎、溶解等の操作を行っても良い。これらは不純物の量や含液状態によって判断される。

#### 【0026】

フラッシュ時に発生する蒸気は、回収してテレフタル酸製造に再利用しても良い。蒸気の回収は凝縮もしくは吸収により実施する。集塵とは別に凝縮もしくは吸収回収装置を設けても良いし、集塵と凝縮もしくは吸収の機能を併せた装置を採用してもよい。例えば、スクラバーでは集塵と凝縮もしくは吸収の2つの機能を持たせることができる。本操作による回収液にはテレフタル酸が同伴することもある。例えば、工程（A）の後処理における蒸発ガスから回収したものは主に酢酸と粗テレフタル酸から成り、工程（B）の後処理における蒸発ガスから回収

したものは主に水と精製テレフタル酸から成り、さらに、回収で洗浄液を使用した場合にはその洗浄液が同伴する。これらは所望に応じて処理を行った後、テレフタル酸製造プロセスで再利用しても良い。

#### 【0027】

本発明の特徴は、芳香族ジカルボン酸結晶を含むスラリーから芳香族ジカルボン酸を得るに際し、一体化された分離及び洗浄に加え、ケーキに付着する反応媒体及びまたは洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用する際に、解放蒸気に同伴し有効成分であるテレフタル酸粒子が散逸することを防ぐことが可能となる。以下、それらの実用的な側面を例示する。

例えば、蒸気回収と蒸気の同伴したテレフタル酸の回収を同時に実施した場合、それらをまとめてテレフタル酸製造プロセスに再供与しても良いし、前処理を行って固液分離をした後にそれぞれ所望の工程へ供与してもよい。

工程（A）の後処理において回収したものは主に酸化反応溶媒である酢酸と工程（D1）で用いた洗浄液（好ましくは酢酸）と粗テレフタル酸からなる。

また、工程（B）の後処理において回収したものは主に還元反応溶媒と工程（D2）で用いた洗浄液（好ましくは水）と精製テレフタル酸からなる。

#### 【0028】

主に酢酸と粗テレフタル酸から成るスラリーをプロセスに再供与する場合は、工程（A）の酸化工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程に全量もしくはその一部を供与する。

主に酢酸と粗テレフタル酸から成るスラリーを固液分離して再供与する場合は、液体は工程（A）の酸化工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程に、全量またはその一部を供与する。固体は工程（A）の酸化工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程、もしくは工程（B）の水素還元工程に供与する。それぞれの再供与先は単数でも複数でも良い。

#### 【0029】

主に水と精製テレフタル酸から成るスラリーをプロセスに再供与する場合は、工程（A）の酸化工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程、もしくは工程（B）の水素還元工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程に全量またその一部

を供与する。主に水と精製テレフタル酸から成るスラリーを固液分離して再供与する場合は、液体は工程（B）の水素還元工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程に、全量またはその一部を供与する。固体は工程（A）の酸化工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程、もしくは工程（B）の水素還元工程、もしくは晶析工程、もしくは分離工程に供与する。それぞれの再供与先は単数でも複数でも良い。

#### 【0030】

さらに本発明の一様態において、工程（A）または工程（B）の後工程として、洗浄液と母液をそれぞれ別途回収することも可能である。それらはテレフタル酸製造工程で再利用することができる。それぞれの例示を以下に挙げる。

#### 【0031】

例えば、工程（A）のテレフタル酸スラリーより得られた酢酸を主体とする母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用する。母液には均一重金属触媒や反応中間体を含め有用な成分が含まれており、工程（A）の酸化反応母液として再利用することができる。

#### 【0032】

例えば、工程（A）の粗テレフタル酸ケーキを洗浄（工程（D1））した後の洗浄液の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に利用する。本洗浄液中には不純物が少ないので、系内で精製循環している酢酸と同等に扱うことができ、工程（A）の酸化反応母液、ポンプのシール水、液面計のシール水、吸収塔液等に使用することができる。

#### 【0033】

例えば、工程（B）のテレフタル酸スラリーより得られた水を主体とする母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用する。本母液は必要に応じて固液分離、蒸留もしくは膜精製処理を施しても良く、工程（B）の還元反応母液やポンプのシール水、液面計のシール水、吸収塔液等として再利用できる。

#### 【0034】

例えば、工程（B）の精製テレフタル酸ケーキの洗浄（工程（D2））に用い



られた洗浄液の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用する。本洗浄液は必要に応じて固液分離、蒸留もしくは膜精製処理を施しても良く、工程（B）の水素還元反応母液やポンプのシール水、液面計のシール水、吸収塔液等として再利用できる。特に不純物濃度が少ないので、水素還元反応母液への再使用が有効である。

#### 【0035】

例えば、工程（A）の粗テレフタル酸ケーキを洗浄（工程（D1））した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、工程（A）の酸化工程及び工程（B）の水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、反応はほぼ完了しており、酸化工程への供与、特に分離工程への供与が好ましい。

#### 【0036】

例えば、工程（A）のテレフタル酸スラリーより得られた酢酸を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、工程（A）の酸化工程及び工程（B）の水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、中間体濃度が高いため中でも酸化工程への供与、特に反応工程への供与が好ましい。

#### 【0037】

例えば、工程（B）の精製テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈

降等が利用される。回収した結晶は、工程（A）の酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、反応がほぼ完了しており、工程（B）の水添還元工程への供与、特に分離工程への供与が好ましい。

#### 【0038】

例えば、工程（B）のテレフタル酸スラリーより得られた水を主体とする母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶を工テレフタル酸の製造工程に再供与する。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、工程（A）の酸化工程及び工程（B）の水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、中間体濃度が高く、中でも工程（A）の酸化工程への供与、特に反応工程への供与が好ましい。

#### 【0039】

次に、本発明の製造方法の好ましい実施態様について図1を用いて説明する。

図1中、1は反応器、2は晶析槽、3は分離洗浄装置、4、5はケーキ保持槽、6はディスチャージバルブ、7は粉体滞留槽、8は凝縮器、9はテレフタル酸粉体回収装置である。また、11は原料供給ライン、12、13はスラリー輸送ライン、14、15、17は蒸発ガス回収ライン、16は製品取り出しライン、20は凝縮液抜き出しライン、21はイナートガスライン、22はテレフタル酸粉体回収ラインである。

なお、反応器1は酸化反応器と還元反応機のいずれかである。

#### 【0040】

##### 【発明の効果】

以上、本発明により、芳香族ジカルボン酸を得るに際し、分離及び洗浄した後のケーキに付着する反応媒体及びまたは洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用する際に、解放蒸気に同伴するテレフタル酸粒子が散逸することを防ぐことができる。それによって、有効成分であるテレフタル酸の損失を防ぐことができる。従って、本発明の工業的価値は大きい。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の製造方法の一実施態様を示すフロー図である。

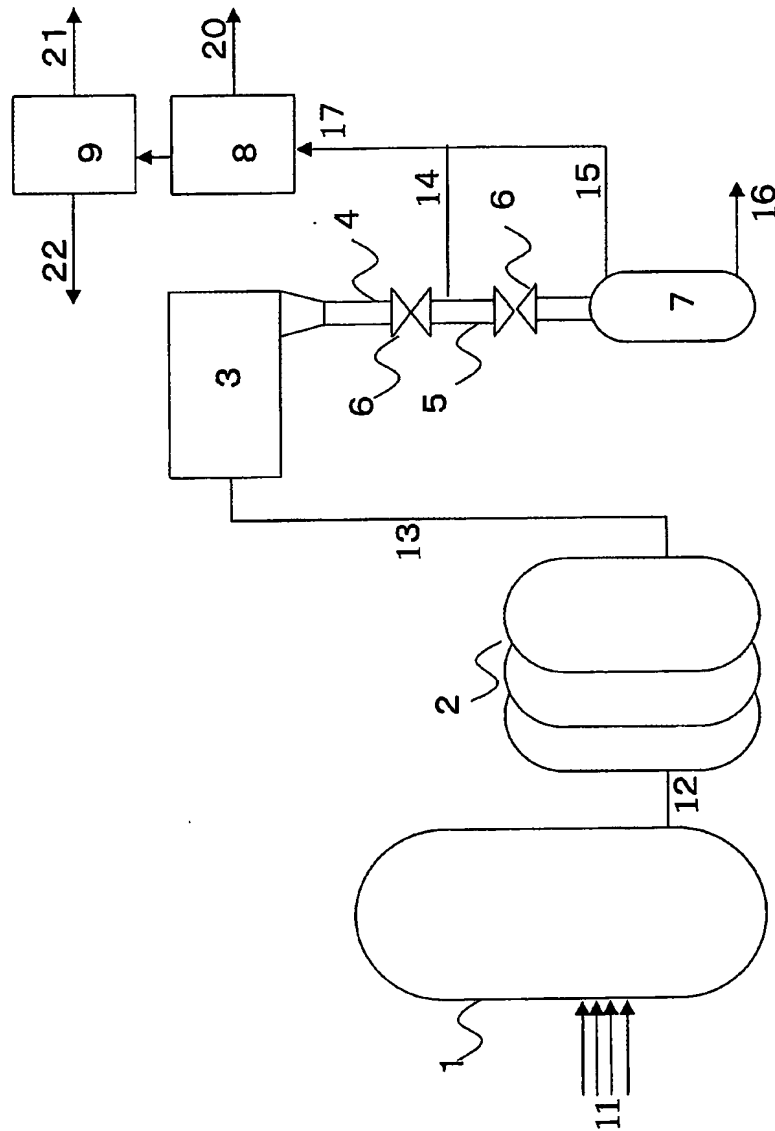
【符号の説明】

- 1：反応器
- 2：晶析槽
- 3：分離洗浄装置
- 4、5：ケーキ保持槽
- 6：ディスチャージバルブ
- 7：粉体滞留槽
- 8：凝縮器
- 9：テレフタル酸粉体回収装置
- 11：原料供給ライン
- 12、13：スラリー輸送ライン
- 14、15、17：蒸発ガス回収ライン
- 16：製品取り出しライン
- 20：凝縮液抜き出しライン
- 21：イナートガスライン
- 22：テレフタル酸粉体回収ライン

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 テレフタル酸を生産性よく製造するとともに、有用成分であるテレフタル酸の損失を防ぐことができる製造方法を提供する。

【解決手段】 テレフタル酸の製造方法において、以下の工程（C）乃至（F）を、酸化反応工程（A）または還元反応工程（B）の後工程として有することを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

（C） 工程（A）又は工程（B）で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力で、テレフタル酸ケーキと反応母液とに固液分離する工程、

（D） 固液分離されたテレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力で洗浄する工程、

（E） テレフタル酸ケーキ又は付着液の持つ内部エネルギーを用いて、テレフタル酸ケーキに残留する付着液の少なくとも一部を蒸発させて除去する工程、

（F） 工程（E）で蒸発したガスに同伴するテレフタル酸を回収する工程。

【選択図】 図 1

特願 2002-330754

出願人履歴情報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2003年10月10日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝五丁目33番8号  
氏 名 三菱化学株式会社